

Dreikernige Dithiadiaz[3.3.2]cyclophan-ene

Jürgen Schmieg, Ulrike Funke, Andreas Mix und Hans-Friedrich Grützmacher*

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Postfach 8640, Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 27. Dezember 1989

Key Words: Dithiadiaz[*n.n.2*]meta- and -paracyclophan-enes / Conformation / Photoisomerization

Trinuclear Dithiadiaz[3.3.2]cyclophan-enes

The following five trinuclear dithiadiazacyclophanes have been prepared by means of the rigid-group principle with a succinyl and dimethylmalonyl *N,N'*-protecting group, respectively, and the high-dilution technique: 2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2]-(1,4)(1,4)cyclophan-19-ene (**12**), 2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2]-(1,3)(1,4)(1,4)cyclophan-19-ene (**13**), 2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2]-(1,4)(1,3)(1,3)cyclophan-19-ene (**14**), 2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2]-(1,3)(1,3)(1,3)cyclophan-19-ene (**15**), and 4,6-dimethyl-2,9-dithia-17,18-diaza[2.2.2](1,3)(1,3)(1,3)cyclophan-17-ene (**16**). These cyclo-

phanes contain an azobenzene moiety bridged in the case of **12** and **13** in the *para*-positions by a benzene ring and two short links which forces **12** and **13** into a *cis*-azo configuration. **14**–**16** are bridged in the *meta*-positions of the azobenzene and can adopt a *cis*- and a *trans*-azo configuration, respectively. **14**–**16** are photoisomerized into the *cis* form by irradiation with $\lambda = 369$ nm. The isomerization back into the *trans* form occurs slowly thermally or rapidly by irradiation with $\lambda = 443$ nm.

Hohlraum-Moleküle, bei denen Größe und Gestalt der Moleküelhöhle gezielt durch Photoisomerisierung geändert werden können, sind als Liganden und Wirtmoleküle interessant¹⁾. Für die Konstruktion von photoaktiven Wirtmolekülen eignet sich die Azogruppe besonders gut, da die in der Regel stark bevorzugte *trans*-Konfiguration photochemisch in die *cis*-Anordnung umgewandelt werden kann, und das *cis*-Isomere thermisch oder photochemisch wieder in die *trans*-Form zurückkehrt²⁾.

Wir haben kürzlich über die Synthese von Dithiadiaz[*n.2*]para-³⁾ und -metacyclophanen⁴⁾ berichtet, bei denen eine Cyclophan-Brücke aus der Azogruppe besteht, während die andere eine $-\text{CH}_2-\text{S}-[\text{CH}_2]_{n-4}-\text{S}-\text{CH}_2-$ -Einheit darstellt. Die Azobenzol-Einheit dieser Cyclophane ist bei kleinem *n* (*meta*-Derivat $n \leq 6$, *para*-Derivat $n \leq 8$) in der *cis*-Konfiguration fixiert, bei größeren *n* nehmen die Cyclophane die stabilere *trans*-Azokonfiguration ein. Sie können aber durch UV-Licht mit $\lambda = 369$ nm zu der *cis*-Form photoisomerisiert werden, die sich thermisch langsam, schneller durch Photoisomerisierung bei $\lambda = 443$ nm, wieder in die *trans*-Isomeren umwandeln. Eine Neigung zur Ein- und Anlagerung polarer Moleküle⁵⁾ wurde bei diesen Diazacyclophanen nicht beobachtet.

Wir berichten hier über Synthese, Konformation und Photoisomerisierung von dreikernigen Dithiadiazameta- und -paracyclophanen, bei denen die Azobenzol-Einheit durch einen Benzolring mit kurzen Seitenketten überspannt wird.

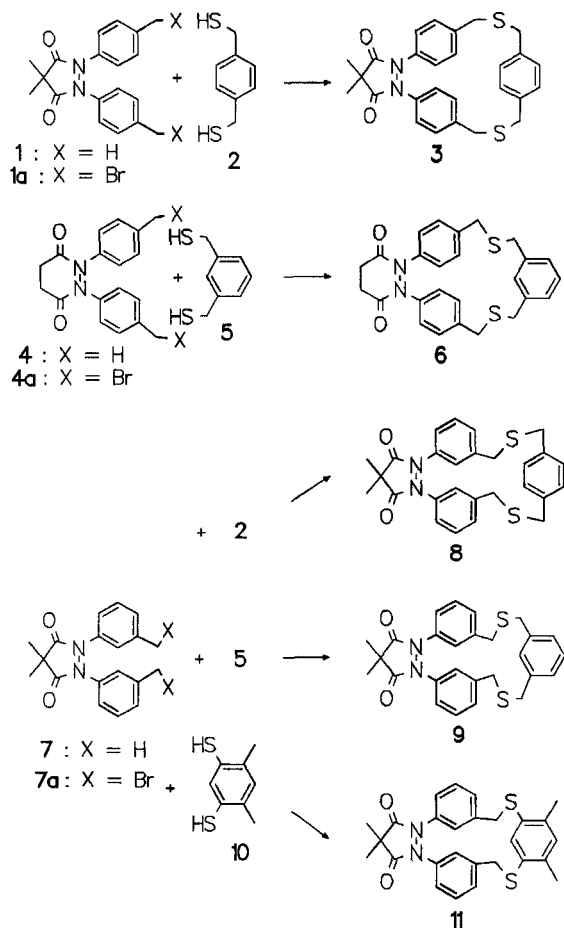
Synthesen

Entsprechend dem bewährten Synthesekonzept^{3,4)} erfolgte die Darstellung der dreikernigen Dithiadiazacyclophane nach dem Prinzip der starren Gruppen⁶⁾ unter vorwiegender Verwendung der leicht entfernbaren Dimethylmalonyl-

Schutzgruppe und unter Anwendung des Verdünnungsprinzips⁷⁾. Als Ausgangsmaterial für die Synthese der Paraazobenzolophane diente 4,4-Dimethyl-1,2-bis(4-methylphenyl)-3,5-pyrazolidindion (**1**) bzw. 1,2,4,5-Tetrahydro-1,2-bis(4-methylphenyl)-3,6-pyridazindion (**4**) und für die Metaazobenzolophane 4,4-Dimethyl-1,2-(3-methylphenyl)-3,5-pyrazolidindion (**7**) (Schema 1), die mit *N*-Bromsuccinimid unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen in die entsprechenden Bis(brommethyl)-Derivate **1a**, **4a** und **7a** übergeführt wurden^{3,4)}. Die Umsetzung von **1a** mit 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol (**2**) und $\text{K}_2\text{CO}_3/18\text{-Krone-6}$ in siedendem Benzol lieferte das *N,N'*-geschützte Dithiadiaz[3.3.2]-(1,4)(1,4)(1,4)cyclophan **3**, während die Reaktion von **4a** mit 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol (**5**) unter den gleichen Bedingungen das *N,N'*-geschützte Dithiadiaz[3.3.2]-(1,3)(1,4)(1,4)cyclophan **6** ergab. Entsprechend entstand aus dem Bromid **7a** mit **2** das *N,N'*-geschützte Dithiadiaz[3.3.2]-(1,4)(1,3)-(1,3)cyclophan **8** und mit **5** das Dithiadiaz[3.3.2]-(1,3)(1,3)-(1,3)cyclophan **9**. Mit 4,6-Dimethyl-1,3-benzoldithiol⁸⁾ (**10**) als Dimercaptan-Komponente wurde das *N,N'*-geschützte Dithiadiaz[3.3.2]-(1,3)(1,3)(1,3)-cyclophan **11** gebildet.

Die Abspaltung der Schutzgruppen gelang in allen Fällen durch Behandeln der *N,N'*-geschützten Dithiadiazacyclophane mit einem Überschuß von Natriumethanolat in 1,2-Dimethoxyethan (DME). Die intermediär entstandene Hydrazobenzolophane wurden nicht isoliert, sondern durch Oxidation mit Luft oder MnO_2 in die Azobenzolophane (Schema 2) **12**–**16** übergeführt. Während der alkalischen Behandlung erfolgt bei den stärker gespannten Paraazobenzolophanen bereits bei Raumtemperatur erhebliche Zersetzung, so daß die Ausbeuten mit **24** (**12**) bzw. 18% (**13**) unbefriedigend sind. Ein Unterschied zwischen der Succinyl-Schutzgruppe (bei **6**) und der Dimethylmalonyl-Schutzgruppe (bei **3**) wurde nicht beobachtet. Die Freisetzung der

Schema 1



Meta-azobenzolophane gelang dagegen ohne Zersetzung. Bei **11** erfolgte die Abspaltung der Dimethylmalonyl-Schutzgruppe so langsam, daß die Ethanolyse bei 70°C durchgeführt werden mußte. Nach chromatographischer Reinigung kristallisieren die dreikernigen Dithiadiazacyclophane in orangen bis roten Nadeln. Die Meta-azobenzolophane **14**–**16** sind stabile Verbindungen, während sich die *para*-Derivate **12** und **13** langsam zersetzen.

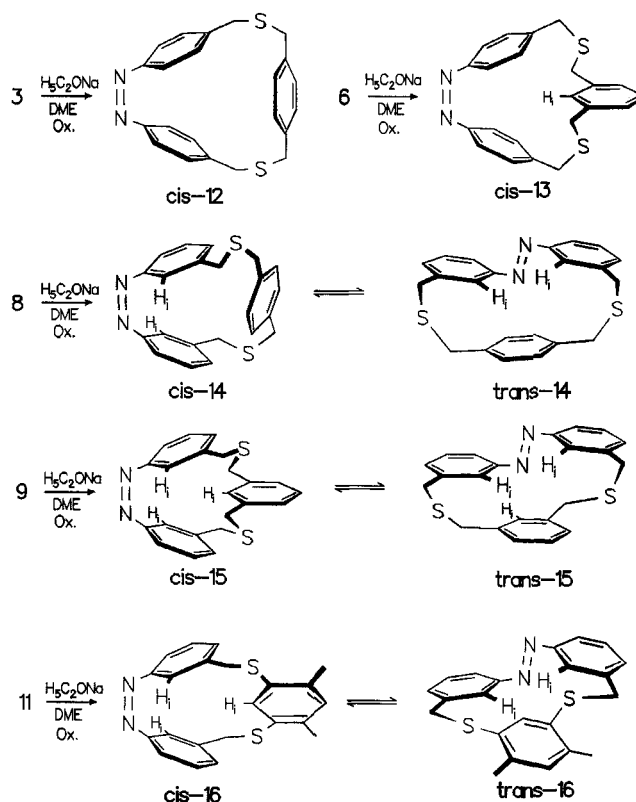
Die UV/VIS-Spektren von **12**–**15** in Ethanol (s. experimenteller Teil) sind denen des *para*- bzw. *meta*-Azotoluols^{3,4)} sehr ähnlich und lassen keine besonderen Wechselwirkungen innerhalb der Moleküle erkennen. Für **16** wird im UV/VIS-Spektrum die langwellige Bande ebenfalls bei $\lambda = 440$ nm beobachtet, für die übrigen Banden jedoch eine hypsochrome Verschiebung.

¹H-NMR-Spektren und Photoisomerisierung

Die Überbrückung der *para*-Azotoluolgruppe durch eine *para*-Xylylendisulfid- bzw. *meta*-Xylylendisulfid-Einheit erzwingt in den *Para*-azobenzolophanen **12** und **13** eine *cis*-Konfiguration an der Azobrücke; **12** und **13** sind daher keine photoaktiven Cyclophane. Bei den *Meta*-azobenzolophanen **14**, **15** und **16** zeigen bereits die Dünnschichtchromatogramme der Reaktionslösungen nach Abspaltung der Dimethylmalonyl-Schutzgruppe aufgrund der unterschiedlichen

chen R_f -Werte der Isomeren, daß *cis/trans*-Gemische bei der Synthese anfallen. Dies wird durch ¹H-NMR-Untersuchungen bestätigt. Dabei nimmt in dem bei Tageslicht und bei Raumtemperatur eingestellten photostationären Zustand der *trans*-Anteil von $\geq 95\%$ bei **14** über 57% bei **15** auf 39% bei **16** ab. In dieser Reihenfolge nimmt auch die Ringgröße der Cyclophane ab.

Schema 2



Die beiden *Para*-azobenzolophane **12** und **13** mit fixierter *cis*-Azokonfiguration liefern in CDCl₃ sehr übersichtliche ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1). Wie bei anderen *cis*-konfigurierten *Para*-azobenzolophanen⁴⁾ ergeben die Protonen der Azobenzol-Einheit ein AA'BB'-Spinsystem, das bei 2,11-Dithia-19,20-diaza[3.2.2](1,4)(1,4)(1,4)cyclophan-19-en (**12**) mit $\delta = 6.61/6.98$ als Folge der gegenseitigen Beeinflussung der drei facial angeordneten Benzolringe besonders hochfeldverschoben ist. Das Singulett der vier Protonen des verbrückenden Benzolringes bei $\delta = 6.98$ fällt mit dem BB'-Teil des Azobenzolsystems zusammen und ist anders als bei dem entsprechenden *N,N'*-geschützten Hydrazobenzolophan **3**, bei dem es bei $\delta = 6.41$ erscheint, nur wenig hochfeldverschoben. Für die unterschiedlichen benzyllischen CH₂-Gruppen von **12** und **3** werden die Singulett-Signale jeweils bei $\delta = 3.67$ und 3.75 bzw. 3.64 und 3.75 beobachtet und besitzen somit im Azobenzolophan **12** und Hydrazobenzolophan **3** (s. experimentellen Teil) ähnliche Signallagen. Dies läßt den Schluß zu, daß die Tieffeldverschiebung des Signals für die Protonen des verbrückenden Benzolringes beim Übergang von **6** nach **12** vorwiegend durch den

Einfluß des Anisotropiekegels der gegenüberliegenden Azogruppe erfolgt und nicht durch unterschiedliche Anordnungen der Benzolringe.

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten (δ -Werte) der Dithiadiazametacyclophane **12**–**16** in CDCl_3

	H(aromat.) ^{a)}						H(benzyl.) ^{b)}	
	Azotoluolrest				Xylylenrest			
	H _A	H _B	H _C	H _i	H _i	H _R	H _b	H _{b'}
12 , <i>cis</i>	6.61d	6.98d	-	-	-	6.98s	3.75s	3.67s
13 , <i>cis</i>	6.76d	7.21d	-	-	5.89s	7.21s	3.52s	3.26s
14 , <i>cis</i>	6.70d	7.12t	7.02d	6.42s	-	7.21s	3.68s	3.49s
14 , <i>trans</i>	7.69d	7.39t	7.28d	7.42s	-	7.23s	4.06s	3.83s
15 , <i>cis</i>	7.09d	7.26t	7.22d	6.84s	5.81s	7.21m	3.51s	3.42s
16 , <i>trans</i>	7.79d	7.50t	7.36d	8.29s	7.48s	7.32m	3.97s	3.71s
16 , <i>cis</i>	6.83d	7.18t	6.92d	6.40s	6.66s	7.14s	3.82s	- 2.36s ^{c)}
16 , <i>trans</i>	7.63d	7.39t	7.20d	7.08s	7.02s	7.57s	4.08s	- 2.54s

^{a)} Die Bezeichnung erfolgt beginnend bei dem Proton benachbart zur Azogruppe. H_R: Protonen der Xylylengruppe außer H_i. — ^{b)} H_b: benzyliche Protonen des Azotoluolrestes, H_{b'}: benzyliche Protonen der Xylyleneinheit. — ^{c)} Methylprotonen an der Thioresorcin-einheit.

Das auffallendste Merkmal im 300-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 1) von 2,11-Dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,3)(1,4)-(1,4)cyclophan-19-en (**13**) ist das stark nach $\delta = 5.89$ hochfeldverschobene Singulett des isoliert stehenden Protons H_i des verbrückenden Benzolringes. Auch in diesem Fall ist das Signal für H_i im Spektrum des *N,N'*-geschützten Hydrazobenzolophans **6** (s. experimentellen Teil) wegen des fehlenden Einflusses der Azogruppe mit $\delta = 5.53$ noch weiter hochfeldverschoben. Für die anderen Protonen von **6** und **13** werden die erwarteten Signallagen und -formen gefunden.

Die ^1H -NMR-Spektren der Meta-azobenzolophane **14**–**16** (Tab. 1) zeigen bei Raumtemperatur in CDCl_3 im Gleichgewicht die Signale für die *cis*- und *trans*-Isomeren, die sich vor allem im Bereich der aromatischen Protonen charakteristisch unterscheiden³⁾. Für das 300-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von *trans*-2,11-Dithia-19,20-diaza[3.2.2](1,4)-(1,3)(1,3)cyclophan-19-en (**14**), das im photostationären Zustand bei Raumtemperatur einen Anteil von 95% ausmacht, kann folgende Zuordnung getroffen werden: Die benzylichen Protonen am verbrückenden Benzolring und an der Azobenzol-Einheit absorbieren bei $\delta = 3.83$ und 4.06. Die Protonen des verbrückenden *para*-substituierten Benzolringes liefern bei $\delta = 7.23$ ein Singulett, während die Protonen der *meta*-substituierten Azobenzol-Gruppe das erwartete Signalmuster ergeben (Tab. 1), in dem das Singulett von H_i mit $\delta = 7.39$ typisch für eine *trans*-Konfiguration an der Azogruppe ist. Diese ^1H -NMR-Daten zeigen, daß *trans*-**14** in CDCl_3 -Lösung in einer Konformation vorliegt, in der sich die drei aromatischen Ringe vergleichsweise wenig beeinflussen.

Durch Bestrahlen von *trans*-**14** in CDCl_3 mit $\lambda = 369$ nm erfolgt eine Photoisomerisierung, die im stationären Zu-

stand nach Auswertung der Signalintensitäten der benzylichen Protonen *cis*-**14** zu 93% liefert. Im ^1H -NMR-Spektrum macht sich diese Isomerisierung durch eine charakteristische Hochfeldverschiebung der Signale von *cis*-**14** für die benzylichen Protonen bemerkbar³⁾, die nun bei $\delta = 3.49$ und 3.69 absorbieren. Eine Hochfeldverschiebung tritt auch für die Signale der aromatischen Protonen der Azobenzol-Einheit ein (Tab. 1), während sich die Signallage für die Protonen des verbrückenden Benzolrestes nicht ändert. Offenbar ist **14** sowohl in der *trans*- als auch in der *cis*-Azokonfiguration noch so flexibel, daß der Brückenring eine Position außerhalb der Einflußsphäre der Azobenzol-Ringe einnimmt. In Übereinstimmung damit ist auch die Verschiebung der ^1H -NMR-Signale der verbrückenden Einheit beim Übergang vom *N,N'*-geschützten **8** (s. experimenteller Teil) zum Azoderivat **14** gering. Die besonders deutliche Hochfeldverschiebung des Singulett für die isoliert stehenden H_i der *meta*-substituierten Azobenzol-Einheit um mehr als 1 ppm nach $\delta = 6.42$ zeigt weiterhin an, daß die beiden Benzolringe des *cis*-Azobenzols eine *anti*-[*n*,2]Metacyclophan-Anordnung besitzen, so daß durch diese treppenförmige Konformation (s. Schema 2) das betreffende Proton eines Ringes oberhalb des anderen Ringes angeordnet ist.

2,11-Dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,3)(1,3)cyclophan-19-en (**15**) fällt bei der Synthese als ein *cis/trans*-Gemisch mit 57% *trans*-Gehalt an; dieser kann durch Bestrahlen mit $\lambda = 443$ nm auf ca. 95% gesteigert werden. Im 300-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von *trans*-**15** in CDCl_3 erscheinen die Singulett der beiden unterschiedlichen benzylichen Methylen-gruppen bei $\delta = 3.71$ und 3.97. Die Signale aller aromatischer Protonen liegen bei $\delta > 7$ (Tab. 1), auch die des verbrückenden Benzolringes. Hierfür wird ein Singulett bei $\delta = 7.48$, das H_i im *meta*-substituierten Benzolkern zugeordnet wird, und ein Multipllett bei $\delta = 7.32$ beobachtet. Auch bei diesem *trans*-Cyclophan gibt es im ^1H -NMR-Spektrum daher keine Hinweise auf ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den drei Benzolringen.

Durch Bestrahlen des *cis/trans*-Gemisches mit $\lambda = 369$ nm kann der Anteil von *cis*-**15** auf 90% gesteigert werden. Wie bei **13** beobachtet man auch bei *cis*-**15** eine Hochfeldverschiebung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 1). Für die Konformationsanalyse ist interessant, daß diese Verschiebung bei den isoliert stehenden H-Atomen der drei Benzolringe besonders stark ausfällt, so daß die Protonen H_i nun bei $\delta = 6.84$ (für die Azobenzol-Einheit) und $\delta = 5.81$ (für den verbrückenden Benzolring) absorbieren. Die drei *meta*-substituierten Benzolringe des Cyclophans stehen daher jeweils in einer *anti*-Konformation zueinander, und in dieser „Wendeltreppen“-artigen Konformation wird H_i des verbrückenden Ringes zwischen beide Benzolringe der Azobenzol-Einheit eingeschoben.

Bei 4,6-Dimethyl-2,9-dithia-17,18-diaza[2.2.2](1,3)(1,3)-(1,3)-cyclophan-19-en (**16**) ist wegen der kurzen Brücken der Anteil des *cis*-Isomeren in einer CDCl_3 -Lösung des Synthesegemisches mit 61% größer als bei **14** und **15**. Eine Bestrahlung der Lösung mit $\lambda = 443$ nm, die bei **14** und **15** eine Erhöhung des *trans*-Anteils auf über 90% bewirkt, führt bei **16** auch nur noch zu 60% *trans*-Isomeren im photostatio-

nären Zustand. Die Spannung in *trans*-**16** führt jedoch nicht zu auffälligen Signalverschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 1), denn auch die Protonen am verbrückenden Benzolring sind gegenüber *trans*-**15** nur wenig hochfeldverschoben.

Wie bei den anderen Diazacyclophanen liefert die Bestrahlung einer CDCl_3 -Lösung von **16** im photostationären Zustand zu über 90% das *cis*-Isomere, dessen ^1H -NMR-Spektrum wieder durch erhebliche Hochfeldverschiebungen für alle Signale gekennzeichnet ist (Tab. 1). Dabei fällt auf, daß die Hochfeldverschiebung der Signale der isoliert stehenden H_i mit $\Delta\delta = 0.68$ bzw. 0.64 deutlich geringer ist als bei *cis*-**15**. Man kann vermuten, daß bei **16** wegen der kürzeren Brücken die drei Benzolringe in der *cis*-Konformation weniger parallel angeordnet sind als bei **15** und deswegen die Ringstrom-Effekte weniger deutlich sind.

Wie erwähnt, können die Meta-azobenzolophane **14**–**16** in CDCl_3 -Lösung durch Bestrahlen bei $\lambda = 369$ nm zu über 90% in die *cis*-Isomeren übergeführt werden. Die thermische Rückisomerisierung im Dunkeln bei Raumtemperatur kann ^1H -NMR-spektroskopisch an Hand der Signalintensitäten der benzylichen CH_2 -Gruppen gut verfolgt werden. Eine logarithmische Auftragung der Konzentration des *cis*-Isomeren gegen die Zeit t liefert die Geschwindigkeitskonstante $k(\text{cis} \rightarrow \text{trans})$ der Rückisomerisierung. Diese thermische Isomerisierung erfolgt relativ langsam mit $k(\text{cis} \rightarrow \text{trans}) = 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ für **14**, $1.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ für **15** und $0.73 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ für **16**. Für *cis-para*-Azotoluol wurde unter gleichen Bedingungen $k(\text{cis} \rightarrow \text{trans}) = 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und für Azobenzolophane mit größeren aliphatischen Brücken Werte zwischen 1.9 und $29 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ gemessen⁹⁾. Demgegenüber erfolgt bei dem kurz-verbrückten **16** die thermische Rückisomerisierung der *cis*-Verbindung deutlich langsamer. Durch Bestrahlen bei $\lambda = 443$ nm erfolgt bei allen untersuchten Diazacyclophanen eine schnelle Umwandlung in die *trans*-Isomeren.

Das Dithiadiaz[a[2.2.2]metacyclophan **16** zeigt für das *cis/trans*-Verhältnis im photostationären Zustand bei Tageslicht eine bemerkenswerte Lösungsmittelabhängigkeit. In CD_2Cl_2 und CDCl_3 sowie in ähnlich unpolaren Lösungsmitteln beträgt das *cis/trans*-Verhältnis ca. 6:4, während in den polaren, aprotischen Lösungsmitteln $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ und $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ ein Verhältnis von ca. 9:1 beobachtet wird. *cis*-**16** besitzt nach Betrachtungen an Molekülmodellen einen „passenden“ Hohlraum für die Einlagerung kleiner polarer Lösungsmittelmoleküle. In *cis*-2-Thia-10,11-diaza[3.2]-metacyclophan-10-en wird eine Stabilisierung der *cis*-Konfiguration durch eine derartige Moleküleinlagerung vermutet⁵⁾, dies könnte auch für **16** zutreffen. Allerdings werden im ^1H -NMR-Spektrum von **16** beim Austausch des Lösungsmittels CD_2Cl_2 gegen $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ keine spezifischen Signalverschiebungen beobachtet, die bei der Einlagerung des magnetisch anisotropen Acetonmoleküls erwartet werden⁵⁾. Wahrscheinlich ist die Bevorzugung der *cis*-Form von **16** in den polaren Lösungsmitteln auf lyophile Wechselwirkungen zurückzuführen, die in der kompakten Struktur der *cis*-Form geringer sind als in der offenen Struktur der *trans*-Form.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 377. — UV: Beckman-Spektralphotometer Modell 25. — Massenspektren: Varian MAT 311 A und CH 5. — ^1H -NMR: Bruker AM 300. — Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Elektrothermal Melting Point Apparatus. — Elementaranalysen: Zentrale Analytik der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld. — Säulenchromatographie: Kieselgel 60, 0.063 – 0.200 mm (Merck), Mitteldruckchromatographie: Lobar Li Chroprep Si 60 (40 – 63 μm , Merck). Flashchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße kleiner als 0.063 mm (Merck). — Dünnschichtchromatographie: Kieselgel 60 auf Al-Folie (Merck 60F 254). — Alle Lösungsmittel wurden destilliert und, wenn nötig, nach gängigen Methoden getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der *N,N'*-geschützten Cyclophane **3**, **6**, **8**, **9** und **11**: Lösungen von 1.0 – 1.7 g (2.15 – 3.65 mmol) **1a**, **4a** bzw. **7a** und 0.75 g (4.4 mmol) des Dimercaptans **2**, **5** bzw. **10** in 250 ml trockenem Benzol werden in einer Zweikomponenten-Verdünnungsapparatur mit einem Feindosiertropftrichter unter Feuchtigkeitsausschluß und unter N_2 zu einer siedenden und heftig gerührten Suspension von 8.0 g (81 mmol) K_2CO_3 und 100 mg 18 -Krone-6 in 1.5 l trockenem Benzol getropft. Anschließend wird 20 h unter Rückfluß erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 oder Essigester aufgenommen und die Lösung mit 200 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel weitgehend entfernt und das Rohprodukt durch Flash- oder Mitteldruck-Chromatographie mit Petrolether/Essigester-Gemischen als Eluens gereinigt.

N,N'-(Dimethylmalonyl)-2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,4)-(1,4)(1,4)cyclophan (**3**): Aus 1.80 g (4.0 mmol) **1a**, Ausb. 780 mg (1.65 mmol, 41%) farblose Nadeln (Ethanol), Schmp. 218°C . R_f 0.5 (Toluol/Aceton $4:1$). — ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.46$ (s, 6H , CH_3), 3.64 (s, 4H , benzyl. CH_2), 3.75 (s, 4H , benzyl. CH_2), 6.41 (s, 4H , arom. H), 7.24 (s, 8H , arom. H). — MS: m/z (%) = 474 [M^+] (100), 337 (19), 237 (10), 175 (11), 160 (18), 146 (42), 132 (81), 106 (17), 104 (16), 90 (13).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ Ber. 474.14357 Gef. 474.1433 (MS)

N,N'-Succinyl-2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,3)(1,4)(1,4)cyclophan (**6**): Aus 1.80 g (4.0 mmol) **4a**, Ausb. 580 mg (1.26 mmol, 32%) farblose Nadeln (Ethanol), Zers.-P. 285°C . R_f 0.6 (Toluol/Aceton $4:1$). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.00$ (s, 4H , Succinyl- CH_2), 3.29 (s, 4H , benzyl. CH_2), 3.49 (s, 4H , benzyl. CH_2), 5.53 (s, 1H , H), 7.15 (m, 3H , arom. H), 7.27 (m, 8H , arom. H). — MS: m/z (%) = 460 [M^+] (100), 323 (16), 294 (9), 293 (10), 188 (64), 135 (14), 118 (10), 106 (80), 105 (37), 104 (11), 91 (12).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ Ber. 460.12792 Gef. 460.1277 (MS)

N,N'-(Dimethylmalonyl)-2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,4)-(1,3)(1,3)cyclophan (**8**): Aus 1.7 g (3.65 mmol) **7a**, Ausb. 690 mg (1.56 mmol, 40%) farblose Kristalle (Essigester), Schmp. 179°C . R_f 0.54 (CH_2Cl_2 /Petrolether $3:1$). — ^1H -NMR (300 MHz): $\delta = 1.46$ (s, 6H , CH_3), 3.58 (s, 4H , benzyl. CH_2), 3.67 (s, 4H , benzyl. CH_2), 6.93 (s, 4H , arom. H), 6.96 (m, 2H , arom. H), 7.21 (m, 6H , arom. H). — MS: m/z (%) = 474 [M^+] (100), 180 (14), 146 (5), 137 (40), 136 (18), 132 (12), 105 (18), 104 (51), 91 (28), 69 (34).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ Ber. 474.14357 Gef. 474.1437 (MS)

N,N'-(Dimethylmalonyl)-2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,3)-(1,3)(1,3)cyclophan (**9**): Aus 1.0 g (2.15 mmol) **7a**, Ausb. 390 mg

(0.82 mmol, 38%) farblose Kristalle (CH_2Cl_2), Schmp. 69°C . R_f 0.54 (CH_2Cl_2 /Petrolether 3:1). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.51 (s, 3H, CH_3), 1.56 (s, 3H, CH_3), 3.44 (s, 4H, benzyl. CH_2), 3.57 (s, 4H, benzyl. CH_2), 5.97 (s, 1H, H), 7.10 (s, 1H, arom. H), 7.23 (m, 10H, arom. H). — MS: m/z (%) = 474 [M^{++}] (100), 180 (44), 146 (15), 137 (46), 136 (28), 132 (22), 105 (16), 104 (31), 91 (38), 69 (27).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ Ber. 474.14357 Gef. 474.1436 (MS)

N,N'-(Dimethylmalonyl)-4,6-dimethyl-2,9-dithia-17,18-diaza-[2.2.2](1,3)(1,3)(1,3)cyclophan (**11**): Aus 1.0 g (2.15 mmol) **7a**, Ausb. 300 mg (0.63 mmol, 29%) farblose Kristalle (Essigester), Schmp. 143°C . R_f 0.37 (Petrolether/Essigester 4:1). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.50 (s, 6H, CH_3), 3.88 (s, 4H, benzyl. CH_2), 6.69 (s, 1H, H), 7.03 (m, 5H, arom. H), 7.22 (m, 4H, arom. H). — MS: m/z (%) = 474 [M^{++}] (100), 404 (3), 207 (11), 180 (20), 165 (12), 146 (15), 132 (22), 106 (12), 91 (19), 90 (13), 69 (11).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ Ber. 474.14357 Gef. 474.1436 (MS)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Abspaltung der Schutzgruppen: Zur Lösung des *N,N'*-geschützten Hydrazobenzolophans **3**, **6**, **8**, **9** oder **11** in 150 ml trockenem DME werden unter N_2 3.0 g (43.3 mmol) Natriumethanolat gegeben. Die Suspension färbt sich nach kurzer Zeit rotviolett. Es wird noch 12 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert und unter leichtem Vakuum zur Trockene eingengt. Anschließend wird mit 100 ml Wasser versetzt, nach Ansäuern mehrfach mit Essigester extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Falls bei der Aufarbeitung die Verbindung nicht vollständig zur Azoverbindung oxidiert, wird der Essigester-Extrakt mit MnO_2 versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird an Kieselgel 60 mit Petrolether/Essigester (4:1 für **12**–**15** bzw. 8:1 für **1b**) chromatographiert, die entsprechenden Fraktionen werden vereinigt, eingengt, und das Produkt wird kristallisiert.

2,11-Dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,4)(1,4)(1,4)cyclophan-19-en (**12**): Aus 474 mg (1.00 mmol) **3**, Ausb. 90 mg (0.24 mmol, 24%) rote Nadeln (Ethanol), Schmp. 181°C . R_f 0.13 (Toluol). — UV (Ethanol): λ_{max} (log ϵ) = 433 nm (2.672), 315 (3.279), 240 (3.568). — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. — $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 37.3, 37.9 (benzyl. C), 120.4, 128.1, 129.1, 137.6, 138.6, 152.5 (arom. C). — MS: m/z (%) = 376 [M^{++}] (100), 211 (26), 209 (29), 193 (21), 181 (86), 180 (45), 179 (53), 167 (33), 165 (33), 135 (35), 121 (30), 105 (71), 104 (57), 91 (59), 90 (91).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ Ber. 376.10679 Gef. 376.1069 (MS)

2,11-Dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,3)(1,4)(1,4)cyclophan-19-en (**13**): Aus 460 mg (1.00 mmol) **6**, Ausb. 70 mg (0.18 mmol, 18%) orangene Nadeln (Ethanol), Schmp. 210°C . R_f 0.19 (Toluol). — UV (Ethanol): λ_{max} (log ϵ) = 424 nm (2.681), 320 (3.342), 240 (3.591). — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. — $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 33.2, 34.4 (benzyl. C), 120.6, 122.8, 127.4, 129.6, 131.5, 136.5, 137.4, 153.7 (arom. C). — MS: m/z (%) = 376 [M^{++}] (84), 211 (24), 209 (29), 193 (46), 181 (65), 180 (39), 179 (37), 178 (30), 167 (31), 165 (32), 121 (40), 104 (86), 91 (73), 90 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ Ber. 376.10679 Gef. 376.1068 (MS)

2,11-Dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,4)(1,3)(1,3)cyclophan-19-en (**14**): Aus 350 mg (0.82 mmol) **8**, Ausb. 300 mg (0.80 mmol, 97%) orangene Nadeln (Essigester), Schmp. 178°C . R_f 0.69 (*trans*-**14**), 0.55 (*cis*-**14**) (Petrolether/Essigester 4:1). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020, 1580, 1410, 1220, 780, 670 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} (log ϵ) = 440 nm (3.034), 355 (3.781, Sch), 338 (4.063, Sch), 325 (4.106), 220 (4.623). — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. — $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 38.0, 38.2 (benzyl. C), 120.0, 125.2, 128.5, 128.8, 130.3, 138.2, 139.5, 152.6 (aro-

mat. C). — MS: m/z (%) = 376 [M^{++}] (100), 181 (26), 179 (25), 178 (24), 121 (21), 107 (24), 105 (19), 104 (37), 91 (64), 90 (24).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ Ber. 376.10679 Gef. 376.1069 (MS)

Ber. C 70.2 H 5.35 N 7.44

Gef. C 70.0 H 5.54 N 7.42

2,11-Dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,3)(1,3)(1,3)cyclophan-19-en (**15**): Aus 350 mg (0.74 mmol) **9**, Ausb. 270 mg (0.72 mmol, 97%) rote Nadeln (Essigester), Schmp. 175°C . R_f 0.69 (*trans*-**15**), 0.55 (*cis*-**15**) (Petrolether/Essigester 4:1). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020, 1580, 1450, 1220, 900, 760, 670 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} (log ϵ) = 440 nm (3.033), 356 (3.718, Sch), 339 (4.083, Sch), 326 (4.127), 220 (4.682). — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. — $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 35.0, 35.5 (benzyl. C), 119.2, 125.6, 127.5, 129.0, 129.4, 130.0, 130.8, 138.2, 138.4, 153.1 (arom. C). — MS: m/z (%) = 376 [M^{++}] (100), 181 (30), 179 (34), 178 (27), 165 (17), 121 (11), 107 (20), 105 (30), 104 (18), 91 (32), 90 (18).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ Ber. 376.10677 Gef. 376.1069 (MS)

Ber. C 70.2 H 5.35 N 7.44

Gef. C 70.2 H 5.33 N 7.61

4,6-Dimethyl-2,9-dithia-17,18-diaza[2.2.2](1,3)(1,3)(1,3)cyclophan-17-en (**16**): Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt bei 70°C unter sonst gleichen Bedingungen. Aus 200 mg (0.53 mmol) **11**, Ausb. 87 mg (0.23 mmol, 43%) orangefarbene Nadeln (CH_2Cl_2), Schmp. 157°C . R_f 0.45 (*trans*-**16**), 0.34 (*cis*-**16**) (Petrolether/Essigester 8:1). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040, 2920, 1580, 1500, 1420, 1360, 1070, 880, 780, 760, 680 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} (log ϵ) = 440 nm (3.082), 296 (3.518, Sch), 258 (3.906, Sch), 226 (4.138, Sch), 213 (4.287). — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. — $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): *cis*-**16**: δ = 19.9, 37.0 (benzyl. C), 118.5, 120.2, 127.6, 128.9, 130.7, 132.4, 134.4, 138.5, 139.6, 153.9 (arom. C), *trans*-**16**: δ = 20.6, 37.3 (benzyl. C), 119.1, 124.6, 128.0, 129.2, 132.0, 132.4, 133.9, 142.2, 143.1, 156.0 (arom. C). — MS: m/z (%) = 376 [M^{++}] (100), 193 (5), 181 (100), 179 (91), 178 (39), 165 (38), 106 (7), 91 (25), 90 (46), 89 (34).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ Ber. 376.10679 Gef. 376.1066 (MS)

Ber. C 70.2 H 5.35 N 7.44

Gef. C 70.4 H 5.36 N 7.62

Photoisomerisierungen: 5 mg der jeweiligen Substanz werden in 1 ml CDCl_3 in einem NMR-Rohr bestrahlt; Photolampe NOR-MAG TQ 150/Z1; Auswahl der Wellenlängen durch UV-Filter (Schott); λ = 443 nm (T_{max} 41%, HW = 14 nm), λ = 369 nm (T_{max} 51%, HW = 7.9 nm).

CAS-Registry-Nummern

1a: 114038-66-3 / **2**: 105-09-9 / **3**: 125686-36-4 / **4a**: 121014-15-1 / **5**: 41563-69-3 / **6**: 125686-37-5 / **7a**: 121012-95-1 / **8**: 125686-38-6 / **9**: 125686-39-7 / **10**: 71056-12-7 / **11**: 125686-40-0 / (*cis*)-**12**: 125686-41-1 / (*cis*)-**13**: 125686-42-2 / (*cis*)-**14**: 125686-46-6 / (*trans*)-**14**: 125686-43-3 / (*cis*)-**15**: 125686-47-7 / (*trans*)-**15**: 125686-44-4 / (*cis*)-**16**: 125686-48-8 / (*trans*)-**16**: 125686-45-5

¹⁾ Neuere Übersicht: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart 1989.

^{2a)} H. Dürr, B. Ruge, *Top. Curr. Chem.* **66** (1976) 53. — ^{2b)} H. Rau, E. Lüddecke, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1616. — ^{2c)} H. Rau, *J. Photochem.* **66** (1984) 221.

³⁾ H. F. Grützmacher, J. Schmiegel, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1929.

⁴⁾ U. Funke, H.-F. Grützmacher, *Tetrahedron* **43** (1987) 3787.

⁵⁾ U. Dittrich, H.-F. Grützmacher, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4404, 4415.

⁶⁾ W. Baker, J. F. W. McOmie, W. D. Ollis, *J. Chem. Soc.* **1951**, 200.

⁷⁾ F. Vögtle, *Chemiker-Ztg.* **96** (1972) 396.

^{8a)} J. Pollack, O. Lustig, *Liebigs Ann. Chem.* **443** (1923) 191. —

^{8b)} J. Pollack, M. Schädler, *Monatsh. Chem.* **39** (1918) 134.

⁹⁾ U. Funke, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1988.